

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074468 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 209/60**(74) **Anwalt: ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICH-
MAN HUHNS**; Theodor-Heuss- Anlage 12, 68165
Mannheim (DE).(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02167**(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2003 (03.03.2003)(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) **Angaben zur Priorität:**
102 09 528.0 4. März 2002 (04.03.2002) **DE**(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHLING, Ralf**
[DE/DE]; Beethovenstr. 4, 64347 Griesheim (DE).
STEINBRENNER, Ulrich [DE/DE]; Müller-Thur-
gau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE). **FUNKE, Frank**
[DE/DE]; Kanalstrasse 14, 67227 Frankenthal (DE).
MÜLLER, Günter [DE/DE]; Anglerstrasse 52, 67069
Ludwigshafen (DE). **GAUS, Günter** [DE/DE]; Altrhe-
instrasse 5b, 68647 Biblis (DE). **BENISCH, Christoph**
[DE/DE]; Windmühlstrasse 21, 68165 Mannheim (DE).**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ETHYLDIMETHYLAMINE AND TRIETHYLAMINE(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLDIMETHYLAMIN UND TRIETHYLAMIN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing ethyldimethylamine and triethylamine, comprising the steps of (i) reacting a mixture from diethylamine and dimethylamine with ethylene in the presence of a catalyst from the group of the alkalimetal dimethylamides, alkalimetal diethylamides and alkalimetal hydrides, (ii) removing the catalyst, (iii) separating by distillation the obtained mixture into triethylamine and ethyldimethylamine and optionally diethylamine and dimethylamine, (iv) optionally returning the catalyst and the educt amines to the reaction. The inventive method allows the coupled production of ethyldimethylamine and diethylamine in a simple process.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten: (i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und Alkalimetallhydride (ii) Abtrennen des Katalysators (iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin (iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Koppelproduktion von Ethyldimethylamin und Diethylamin in einem einfachen Verfahren.

WO 03/074468 A1

Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin

5

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin.

10

15

Triethylamin dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationshilfsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika sowie als Antioxidantien für Fette und Öle. Das genannte Amin kann durch die Hydrierung von entsprechenden Nitrilen oder Nitroverbindungen, durch die reduktive Aminierung von entsprechenden Aldehyden und Ketonen und durch die Aminierung von entsprechenden Alkoholen hergestellt werden. Insbesondere wird es im technischen Maßstab durch die Aminierung des korrespondierenden Alkohols oder der korrespondierenden Carbonylverbindung an Metallkatalysatoren, die gegebenenfalls geträgert sind, unter hydrierenden Bedingungen hergestellt.

20

Ethyldimethylamin ist ebenfalls ein wichtiges grosstechnisches Produkt. Es wird zum Grossteil in der Giessereiindustrie, im sogenannten Cold-Box-Verfahren, eingesetzt. Kleine Mengen finden in der Pharmaindustrie Anwendung.

25

Der Einsatz von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen und auch von Alkoholen, also im vorliegenden Fall Ethanol, als Ausgangsstoff für die Herstellung von Alkylaminen ist gegenüber dem Einsatz des entsprechenden Olefins, also Ethen, prinzipiell aufgrund der Preise der Ausgangsstoffe unwirtschaftlich.

30

Eine Alternative zur Herstellung der genannten Amine besteht in der Addition von NH_3 oder Aminen an Ethylen in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie beispielsweise Zeolithen, basischen Katalysatoren wie beispielsweise Metallamiden, insbesondere Alkali- und Erdalkaliamiden, Amiden der IV. Nebengruppe, Alkalialkoholaten, oder von Übergangsmetallkomplexverbindungen.

35

Diese sogenannte Hydroaminierung von Olefinen weist jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die einer großtechnischen Anwendung der Reaktion häufig im Wege stehen. Beispiele dafür sind nachfolgend aufgeführt.

So sind bei der NaNH_2 - oder KNH_2 -katalysierten Addition von NH_3 an Olefine, wie sie z. B. in B. W. Howk et al., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1899-1902 und R. D. Closson et al., US-A-2,750,417 beschrieben ist, die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen selbst bei hohen Temperaturen und Olefindrücken aufgrund der geringen Aktivität und Löslichkeit des Metallamids sehr klein. Die US-A-4,336,162 und US-A-4,302,603 beschreiben einen Lösungsansatz für dieses Problem durch den Wechsel zu den Rb- und Cs-Amiden oder die Verwendung eines Eutektikums von NaNH_2 und KNH_2 . Im ersten Fall verbietet sich die technische Realisierung wegen des extrem hohen Katalysatorpreises, im zweiten Fall sind die Raum-Zeit-Ausbeuten an gewünschten Alkylaminen immer noch zu klein.

Die Hydroaminierung von Olefinen mit sekundären Aminen in Gegenwart saurer Katalysatoren verläuft wiederum im Allgemeinen in schlechteren Ausbeuten und mit schlechteren Selektivitäten als die entsprechende Hydroaminierung mit Ammoniak oder primären Aminen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Ethyldimethylamin und Trimethylamin in einem Verfahren herstellen lassen, wobei sich die gewünschten Mengen an hergestelltem Ethyldimethylamin und Triethylamin steuern lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

- (i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und Alkalimetallhydride
- (ii) Abtrennen des Katalysators
- (iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin
- iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin in einem Verfahren, in dem eine Koppelproduktion von Ethyldimethylamin

und Triethylamin durchgeführt wird, wobei unter Anwendung einfacher Verfahrensschritte die Herstellung dieser Amine in einem einzigen Verfahren erfolgen kann. Da Ethyldimethylamin und Triethylamin leicht durch Destillation voneinander sowie von Diethylamin bzw. einem Diethylamin/Dimethylamin-Gemisch getrennt werden können, ist das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber der getrennten Produktion der beiden Amine vorteilhaft. Als Edukt für die Umsetzung wird dabei auf Diethylamin und Dimethylamin zurückgegriffen.

In den Anmeldungen DE 100 30 619.5 und DE 100 41 676.4 der Anmelderin wird ein allgemeines Verfahren der Darstellung von Aminen durch Hydroaminierung von Olefinen beschrieben. Dabei wird in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin

- a) mit einem primären Amin oder mit einem sekundären Amin in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids als Katalysator oder
- b) mit Ammoniak oder einem primären Amin in Gegenwart einer anorganischen Festkörpersäure als Katalysator oder
- c) mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator

umgesetzt und anschließend das oder die erhaltenen Hydroaminierungsprodukte in der zweiten Verfahrensstufe entweder in Gegenwart eines Umalkylierungskatalysators oder in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysators bei Temperaturen von 80 bis 400°C umgesetzt.

Es wird in diesen Anmeldungen nicht offenbart, Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin in einem Verfahren zusammen zur Herstellung der entsprechenden ethyl- und methylhaltigen Amine einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend genauer beschrieben.

In der ersten Verfahrensstufe wird Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt. Durch die Addition von Ethylen an das jeweilige Amin entstehen Triethylamin und Ethyldimethylamin.

Durch die relative Menge des Ethylens (Partialdruck) und die Menge der Amine lässt sich die Verteilung der entstehenden Produkte zueinander steuern.

Dimethylamin reagiert mit Ethylen zu einem stabileren Produkt als Diethylamin. Damit reagiert bei Vorliegen eines Gemischs Diethylamin/Dimethylamin zunächst die vorhandene Menge an Dimethylamin mit Ethylen vollständig oder nahezu vollständig ab, bevor Triethylamin gebildet wird. Die Produktzusammensetzung des erhaltenen Gemischs ist damit einfach über die Zusammensetzung des Eduktgemischs steuerbar, wobei ein Unterschuss an Ethylen eine nicht vollständige Umsetzung von Diethylamin bewirkt.

Wenn mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Produktgemischen angestrebt wird, die neben den Produkten Ethyldimethylamin und Triethylamin sowie gegebenenfalls vorhandenen Nebenprodukten kein Diethylamin mehr enthalten, wird ein Überschuss an Ethylen in der Hydroaminierungsreaktion eingesetzt. Soll noch ein gewisser Anteil an Diethylamin erhalten bleiben, so wird eine unterstöchiometrische Menge an Ethylen eingesetzt.

Allgemein wird die Hydroaminierung gemäß der vorliegenden Erfindung also derart durchgeführt, dass das Amin, aus dem das bevorzugt herzustellende Alkylamin entsteht, im Überschuss gegenüber dem anderen Edukt eingesetzt wird. Da allgemein ein grösserer Bedarf an Triethylamin existiert, werden die Edukte Diethylamin und Dimethylamin vorzugsweise in einem Verhältnis von (8 bis 15) : 1, insbesondere in einem Verhältnis von 10:1 eingesetzt, so dass auch Triethylamin und Ethyldimethylamin in einem solchen Verhältnis erhalten werden. Dieses entspricht üblicherweise der Marktnachfrage. Die Verhältnisse an einzusetzendem Diethylamin und Dimethylamin kann jedoch entsprechend dem Bedarf an den jeweiligen Produkten flexibel angepasst werden, worin ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt.

Vorzugsweise wird weiterhin ein deutlicher Überschuss an Ethylen zugegeben.

Die erfindungsgemäße Hydroaminierung unter Einsatz von Diethylamin und Dimethylamin wird vorzugsweise in einer Reaktionsstufe durchgeführt, wobei die Produktverteilung wie vorstehend dargelegt über die Einsatzmengen der Edukte eingestellt wird.

Die erfindungsgemäße Hydroaminierung wird unter Einsatz eines Alkalimetallhydrids oder von Amiden der Alkalimetalle als Katalysator durchgeführt.

Die dabei einsetzbaren Hydride und Amide sind Salze von Li, Na, K, Rb oder Cs, vorzugsweise von Li, Na oder K, insbesondere von Na. Das meist bevorzugte Hydrid ist also NaH.

5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Amide sind Diethylamid, Dimethylamid und/oder Ethylmethylanid. Vorzugsweise werden Diethylamid oder Dimethylamid oder ein Gemisch aus beiden in jedem beliebigen, gewünschten Verhältnis eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind Na-Diethylamid, Na-Dimethylamid oder Gemische davon.

10 Die Metallamide können als solche, etwa in Form einer Lösung, in die erfindungsgemäße Reaktion eingesetzt werden, wobei die Metallamide aus einer beliebigen Quelle stammen können.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus dem entsprechenden Amin, also Dimethylamin, Ethylmethylanin oder Diethylamin, hergestellt. Die Herstellung der Metallamide erfolgt dabei nach literaturbekannten Methoden. Diese sind etwa beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XI/2, Thieme Verlag, Stuttgart, Seiten 182ff US 4,595,779, WO-A 93/14061, DE-A 21 17 970, Deutsches Reichspatent
20 615,468, GB-A 742 790, DE-A 26 13 113, US 2,750,417, J. Wollensak, Org. Synth. 43 (1963), Seiten 45ff, und C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), Seiten 982ff. Allgemein wird die Herstellung des Amids durchgeführt entweder durch Umsetzung eines Alkalimetalls mit dem entsprechenden Amin in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung wie beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol als
25 Elektronenüberträger, durch die Umsetzung eines Metallamids oder Hydrids mit dem entsprechenden Amin oder die Umsetzung einer Organometallverbindung, beispielsweise n-BuLi, MeLi, PhNa, Et₂Mg oder Et₄Zr, mit dem entsprechenden Amin.

Bei der Herstellung aus Amin und Alkalimetall wird generell Alkalimetall in technischer
30 Qualität verwendet, das durch bis zu 10 Gew.-% Oxide, Hydroxide, Calcium und die anderen Alkalimetalle verunreinigt ist. Andere Elemente können in Spuren (> 1 Gew.-%) vorhanden sein, diese stören generell aber auch bei höheren Konzentrationen nicht. Es kann natürlich auch vorgereinigtes Alkalimetall verwendet werden, das die erwähnten Verunreinigungen nicht oder nur in Spuren aufweist. Aus Kostengründen wird jedoch
35 generell technisches Alkalimetall bevorzugt. Es können alle Alkalimetalle eingesetzt werden, vorzugsweise werden Li, Na oder K eingesetzt, mehr bevorzugt sind Na oder K,

insbesondere Na. Gegebenenfalls können auch Mischungen der Alkalimetalle eingesetzt werden.

5 Vor der Zugabe des Amins wird das Alkalimetall in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel dispergiert. Als inerte Lösungsmittel werden vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet, vorzugsweise leichtsiedende Paraffine, wie n-Butan, i-Butan, Pentane und Hexane, Cyclohexan und deren Gemische oder hochsiedende, gegebenenfalls verzweigte und gesättigte Cycloparaffine enthaltende Paraffine, beispielsweise Weißöl.

10 Die erwähnten Lösungsmittel sind in der Regel technischen Ursprungs und können auch acide Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser, Aldehyde, Ketone, Amide, Nitrile oder Alkohole in geringen Mengen enthalten.

15 Die Dispersion kann oberhalb der Schmelztemperatur des Alkalimetalls mit beispielsweise einem geeigneten Rührer, einer Düse, einer Reaktionsmischpumpe oder einer Pumpe und einem statischen Mischer erfolgen. Das Alkalimetall kann auch in kaltes Lösungsmittel eingedüst oder aus der Gasphase auf kaltes Lösungsmittel gesprüht werden. Auch das Versprühen in kaltes Gas mit anschließender Redispersion ist möglich.

20 Weitere Möglichkeiten bestehen darin, das Alkalimetall in einer Mischung aus inertem Lösungsmittel und Eduktamin zu dispergieren oder das Alkalimetall in dem oder den Lösungsmittel zu dispergieren und das entsprechende Eduktamin zuzugeben. Eine weitere Möglichkeit besteht schließlich darin, das Alkalimetall in dem oder den Produktaminen zu
25 dispergieren und das entsprechende Amin zuzugeben. Gegebenenfalls wird für den Dispergiervorgang eine separate Vorrichtung eingesetzt, beispielsweise ein Rührkessel, eine Düse oder eine Reaktionsmischpumpe.

30 Bei der Herstellung des Amids wird das Alkalimetall generell in Form von feinen Partikeln vorgelegt. Im Fall von Natrium weisen diese Partikel vorzugsweise eine Größenverteilung derart auf, dass 50 Gew.-% der Partikel in einer Größe von $< 1000 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt $< 300 \mu\text{m}$, insbesondere $< 100 \mu\text{m}$ vorliegen.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Alkalimetall in einem Paraffin dispergiert und dieses Paraffin vor dem Einsatz des Alkalimetalls in die Reaktion zumindest zum großen Teil abdekantiert und gegen Trialkylamin und/oder Dialkylamin ersetzt.

Anschließend wird ein Elektronenüberträger, insbesondere 1,3-Butadien, entweder allein oder im Gemisch mit dem Edukt-Dialkylamin zudosiert. Alternativ ist auch eine gleichzeitige Zugabe des Elektronenüberträgers und des Dialkylamins möglich.

- 5 Die Salzbildung zum Amid verläuft also in Gegenwart einer geeigneten ungesättigten Verbindung, beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als ungesättigte Verbindung Butadien oder Isopren eingesetzt, besonders bevorzugt 1,3-Butadien.
- 10 Bei der Herstellung des Amidkatalysators aus elementarem Metall, vorzugsweise Na, wird eine Temperatur von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 70°C und ein Druck von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar, eingehalten. Die Amidherstellung kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.
- 15 Die vorstehend beschriebenen, für die Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion geeigneten Katalysatorsysteme können in Lösung, als Suspension oder auf einem Träger aufgebracht eingesetzt werden.
- 20 Diethylamin und Dimethylamin werden nach der Bereitstellung des Katalysators mit Ethylen umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Ethyldimethylamin und Triethylamin. Die relative Menge der gebildeten Organylamine lässt sich durch die Eduktmenge steuern. Nach erfolgter Hydroaminierung wird das erhaltene Amingemisch wie weiter unten beschrieben aufgetrennt.
- 25 Bei der Hydroaminierung wird Ethen mit Diethylamin und Dimethylamin in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkalimetalldiethyl- oder dimethylamids oder eines Gemisches daraus oder eines Alkalimetallhydrids hydroaminiert. Die dem Reaktor zugeführten Ströme enthalten 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise < 1 Gew.-% Monoethylamin sowie Monomethylamin, 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, (Diethylamin + Dimethylamin), 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise < 40 Gew.-% Triethylamin, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Ethylen, 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% des Katalysators und 0 bis 20 Gew.-% eines Lösungsmittels für den Katalysator.

Bei einem diskontinuierlichen Verfahren entsprechen diese Stromangaben den Startkonzentrationen im Reaktor.

Die Reaktion kann in diversen Reaktoren z. B. in einer Blasensäule (bevorzugt kaskadiert), einem Rührkessel, einem Strahlschlaufenreaktor oder einer Reaktorkaskade durchgeführt werden. Die Reaktion wird bei 40 bis 150 °C und 1 bis 100 bar, insbesondere bei 70 bis 120°C und 5 bis 40 bar, durchgeführt. Der Katalysator liegt vorzugsweise homogen gelöst in der Flüssigphase vor. Prinzipiell kann der Reaktor bei Überschreiten der Löslichkeit des Katalysators auch in Suspensionsfahrweise betrieben werden.

Der Reaktionsaustrag wird mit dem den Fachmann bekannten Methoden, vorzugsweise durch Destillation, in einer Weise aufgearbeitet, dass die Leichtsieder (Ethen, Dimethylamin), die Schwersieder (Katalysator, Triethylamin) sowie Diethylamin vom Reaktionsaustrag abgetrennt und dem Reaktor zurückgeführt werden. Die als Mittelsieder anfallenden Produkte (Triethylamin, Ethyldimethylamin) werden separiert und aus dem Verfahren ausgeschleust.

Bei einer diskontinuierlichen Auslegung des Verfahrens werden die gebildeten Additionsprodukte vorzugsweise direkt aus dem Reaktor abdestiliert. Der Katalysator kann - solange er über eine ausreichende Aktivität verfügt - im Reaktor verbleiben und kann so für weitere Umsetzungen genutzt werden.

Bei der kontinuierlichen Auslegung des Verfahrens können die gebildeten Addukte (Triethylamin, Ethyldimethylamin) beispielsweise durch Strippen mit nicht umgesetzten Ethen der Reaktionsmischung entzogen werden. Die Reaktionsmischung wird vorzugsweise jedoch einer Flashverdampfung oder direkt einer Destillation zugeführt. Dabei wird der Katalysator, der vorzugsweise in einem hochsiedendem Lösungsmittel (> 50 Gew.-%) oder in Trialkylamin (> 50 Gew.-%) gelöst ist und am Sumpf der Kolonne oder in der Flüssigphase des Flashs anfällt, in einer bevorzugten Ausführungsform in den Reaktor zurückgeführt. Ein Teilstrom wird zur Hochsieder- und Katalysatorausschleusung entsorgt. Alternativ zur thermischen Aufarbeitung des Reaktionsaustrages kann zur Katalysatorrückführung bzw. Rückhaltung eine Filtration eingesetzt werden. Die Aufarbeitung der Leicht und Mittelsieder erfolgt in einer dem Fachmann bekannten

geeigneten Destillationssequenz, wobei Ethen, Dimethylamin und Diethylamin in den Reaktor zurückgeführt werden.

5 Teile des im Reaktionsaustrag gelösten Ethen können vorzugsweise in einer Flashverdampfung zunächst vom Reaktionsaustrag getrennt und über eine Verdichtung direkt zum Reaktor zurückgeführt werden. Mit dem verbleibenden Reaktionsaustrag wird wie oben beschrieben verfahren.

10 Bei den Hydroaminierungsreaktionen können inerte Alkylamine oder auch gesättigte Kohlenwasserstoffe im Reaktor anwesend sein. Da sie jedoch die destillative Auftrennung des Produktgemischs erschweren, ist die Anwesenheit dieser Verbindungen nicht bevorzugt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Herstellung des Amids und die Hydroaminierung in einer einzigen Verfahrensstufe durchgeführt.

20 Bei dieser Ausführungsform wird vorteilhafterweise zunächst eines der zu alkylierenden Amine, oder ein Gemisch dieser Amine in dem gewünschten Verhältnis mit der zur Bildung der notwendigen Menge an Amids erforderlichen Menge Na in Gegenwart einer elektronenübertragenden Verbindung, vorzugsweise Butadien, umgesetzt. Durch die Anwesenheit des Elektronenüberträgers tritt die Bildung des Amids spontan ein. Der Überschuss des Amins oder der Amine, der nicht mit dem Na zum Amid umgesetzt wird, reagiert mit Ethylen zu dem gewünschten Produkt.

25 Die Menge an Na, die bei der Amidherstellung eingesetzt wird, wird so gewählt, dass ein molares Verhältnis Na zu der Gesamtmenge Ethylen von 1:5 bis 500, vorzugsweise von 1:10 bis 1:200, insbesondere von 1:50 bis 1:150, vorliegt.

30 Werden die Amidherstellung und die Hydroaminierung wie vorstehend beschrieben kombiniert ausgeführt, geschieht dies bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 70°C, und Drücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar.

35 In den meisten Fällen wird das hauptsächlich gewünschte Produkt Triethylamin sein. In diesen Fällen wird ein Überschuss an Diethylamin, bezogen auf Dimethylamin, eingesetzt werden. Der Überschuss an Diethylamin sowie gegebenenfalls auch die Menge an Ethylen

wird dabei vorzugsweise so eingestellt, dass Triethylamin in einem 8- bis 15-fachen Überschuss, insbesondere in einem 10-fachen Überschuss, gegenüber Dimethylethylamin gebildet wird.

- 5 Die vorstehend beschriebene Hydroaminierung von Ethylen wird bei Temperaturen von 30 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 100°C und Drücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 20 bis 200 bar, insbesondere 30 bis 50 bar, durchgeführt.

Bei allen vorstehend beschriebenen Reaktionsvarianten wird die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Amids auf dem Fachmann bekannte Art und Weise
10 durchgeführt. Die Beschreibung bevorzugter Durchführungsvarianten findet sich in G. P. Pez et al., Pure and Applied Chemistry 57 (1985), Seiten 1917 -26, R. D. Closson et al., J. Org. Chem. 22 (1957), Seiten 646 -9, US 2,501,556, D. Steinborn et al., Z. Chem. 29 (1989), Seiten 333 -4, D. Steinborn et al., Z. Chem. 26 (1986), Seiten 349 -59 und H.
15 Lehmkuhl et al., J. Organomet. Chem. 55 (1973), Seiten 215 -20. Die Umsetzung des Olefins mit dem Amin in Gegenwart des Metallalkylamids kann auch in Gegenwart geringerer Mengen von Ammoniak, generell < 1 mol-% bezogen auf die eingesetzten Amine durchgeführt werden, wie das beispielsweise in der DE-A 21 17 970 beschrieben ist.

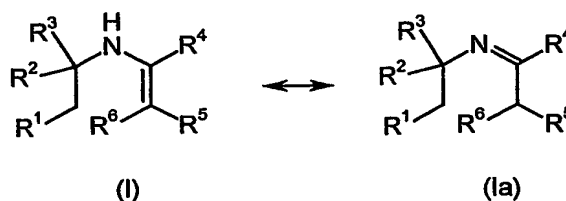
20

Das Metallalkylamid kann während der Reaktion durch β -Eliminierung oder Einwirkung von H_2 wie in DE-A 26 13 113 beschrieben in Metallhydrid übergehen, wobei im Falle der β -Eliminierung ein Imin entsteht. Dieses Hydrid kann unter Einwirkung eines primären oder sekundärenamins nach DE-A 26 13 113, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95(3)
25 (1973), 982ff oder C. A. Brown, Synthesis (1978), 754ff, wieder in Metallalkylamid und H_2 umgewandelt werden, so dass das Metallhydrid als eine Art "Ruheform" des Metallalkylamids angesehen werden kann. Es ist daher im Sinne der vorliegenden Erfindung mit dem Metallalkylamid gleichzusetzen.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Cokatalysator eingesetzt, der eine Acidität von ≤ 35 auf der Skala von McEven-Streitwieser-Appleguest-Dessy, bevorzugt von 20 bis 35, besonders bevorzugt von 25 bis 35, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 35, aufweist. Die Skala von McEven-Streitwieser-Appleguest-Dessy ist in D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry 1965, Acad. Press, NY, Kapitel 1
35 veröffentlicht.

Bevorzugt werden als Cokatalysatoren ungesättigte Stickstoffverbindungen eingesetzt. Dabei kann es sich um Imin- oder die tautomeren Enaminverbindungen handeln. Diese können cyclisch oder offenkettig sein.

- 5 Bevorzugt eingesetzte offenkettige Stickstoff-Verbindungen sind ausgewählt aus offenkettigen Imin- oder den tautomeren Enaminverbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (Ia)



10

worin die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylreste bedeuten, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt sind R^1 bis R^6 C_1 - C_{20} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

15

R^1 bis R^6 können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert. Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

20

25 Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Alkenylreste oder Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

25

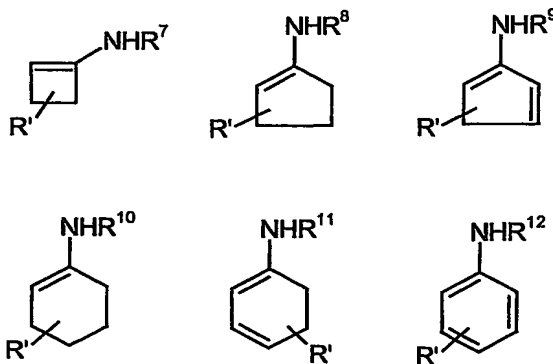
30 Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R^1 bis R^6 gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

30

Besonders bevorzugt sind die Reste R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei die Reste R^1 bis R^6 ganz besonders bevorzugt jeweils Wasserstoff sind.

- 5 Als cyclische ungesättigte Stickstoff-Verbindungen sind sowohl cyclische Enamine als auch N-heterocyclische Verbindungen in Form von Iminen oder Enaminen geeignet. Bevorzugt eingesetzte cyclische Enamine weisen einen C_4 bis C_8 -Kohlenstoffring, besonders bevorzugt einen C_4 bis C_6 -Kohlenstoffring auf. Dieser Kohlenstoffring ist mindestens einfach ungesättigt und trägt mindestens eine Aminogruppe, die mindestens ein
- 10 Wasserstoffatom aufweist. Je nach Ringgröße kann der Kohlenstoffring auch zwei oder mehr Doppelbindungen tragen. Bevorzugt werden cyclische Enamine eingesetzt, die nicht weiter konjugiert sind. Der Kohlenstoffring kann durch einen oder - in Abhängigkeit von der Ringgröße - mehrere Reste, neben der Aminogruppe, substituiert sein. Geeignete Reste entsprechen denen bereits vorstehend für R^1 bis R^6 genannten Resten, mit Ausnahme von
- 15 Wasserstoff (im Rahmen der Substitution dieses Kohlenstoffrings mit Resten wird eine Substitution mit Wasserstoff als kein Rest aufgefasst). Bevorzugte Reste sind Alkylreste, die verzweigt oder unverzweigt sein können und 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Anzahl der Reste ist abhängig von der Ringgröße, wobei kein bis 3 Reste bevorzugt sind und der Kohlenstoffring besonders bevorzugt keinen oder
- 20 einen, ganz besonders bevorzugt keinen Rest trägt.

Geeignete cyclische ungesättigte Stickstoff-Verbindungen sind beispielsweise:



sowie
Doppel-
bindungs-
isomere

darin bedeuten R^7 bis R^{12} Wasserstoff oder einen der für R^1 bis R^6 genannten Reste. Bevorzugt sind R^7 bis R^{12} Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Ethylreste.

5 R' kann einen einzigen oder mehrere Substituenten am Kohlenstoffring darstellen, wobei die maximale Anzahl der Reste R' der Zahl der Wasserstoffatome der Ringkohlenstoffatome entspricht. Bevorzugt ist die Anzahl der Reste R' 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1, ganz besonders bevorzugt 0, das heißt, alle Kohlenstoffatome des Kohlenstoffrings sind mit Wasserstoff substituiert, mit Ausnahme eines Kohlenstoffatoms,
10 das die Aminogruppe trägt. Geeignete Reste R' sind unabhängig voneinander Alkylreste, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt sind die Reste R' C_1 - C_{20} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

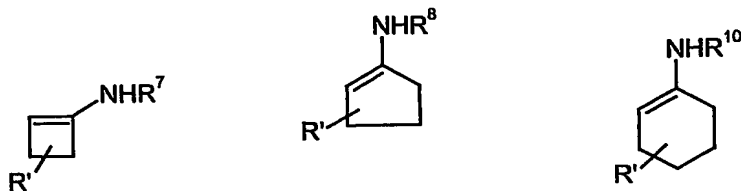
15 Die Reste R' können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls
20 teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert. Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R' unabhängig voneinander Alkenylreste oder
25 Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R' gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum
30 mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt sind die Reste R' unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder n- oder iso-Propyl.

Unter den aufgeführten Verbindungen sind nicht weiter konjugierte Enamine ausgewählt aus



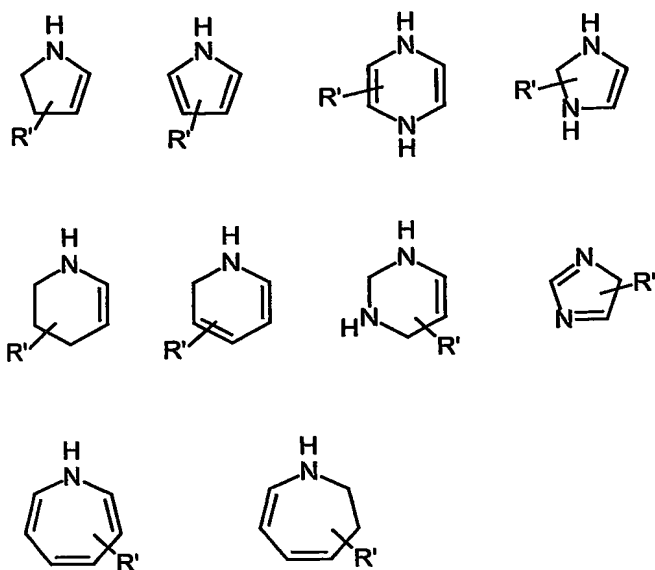
5 ganz besonders bevorzugt.

Bevorzugt eingesetzte N-heterocyclische Verbindungen in Form von Iminen oder Enaminen sind cyclische Verbindungen mit insgesamt 3 bis 20 -Atomen, bevorzugt 5 bis 12 Atomen, besonders bevorzugt 5 bis 7 Atomen. Dabei kann die N-heterocyclische Verbindung neben dem notwendig vorhandenen Stickstoffatom weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoffatome enthalten. Die Zahl der weiteren Heteroatome ist dabei abhängig von der Ringgröße. Bevorzugt enthalten die N-heterocyclischen Verbindungen ab einer Ringgröße von 5 Atomen kein bis 2 weitere Heteroatome, besonders bevorzugt kein oder 1 weiteres Heteroatom. Die Kohlenstoffatome der N-heterocyclischen Verbindung können weitere Reste tragen. Geeignete Reste sind dabei dieselben, die bereits als Reste R' der Kohlenstoffringe der oben genannten cyclischen Enamine aufgeführt sind. Bei N-heterocyclischen Verbindungen, die neben dem N-Atom weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoffatome, enthalten, können neben den Kohlenstoffatomen auch die Heteroatome, bis auf ein Stickstoffatom, weitere Reste R' tragen. Die N-heterocyclischen Verbindungen können neben der Imin- bzw. Enamin-Doppelbindung weitere Doppelbindungen aufweisen, die zur Imin- bzw. Enamin-Doppelbindung konjugiert oder nicht konjugiert sein können. Bevorzugt werden N-heterocyclische Verbindungen eingesetzt, die keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen.

25

30

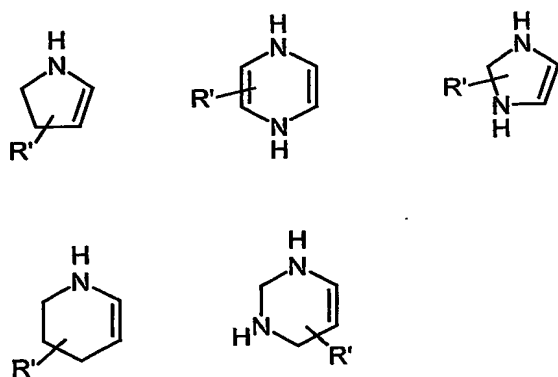
Geeignete N-heterocyclische Verbindungen sind beispielsweise:



- 5 Darin hat der Rest R' dieselbe Bedeutung wie der in Verbindung mit den bevorzugten cyclischen Enaminen genannte Rest R' . Bevorzugt ist R' 0 bis Zahl der Ringatome minus 1, besonders bevorzugt tragen alle Ring-Atome der N-heterocyclischen Verbindungen Wasserstoffatome oder einen Rest R' , wobei mindestens ein Stickstoffatom des N-heterocyclischen Rings ein Wasserstoffatom trägt.

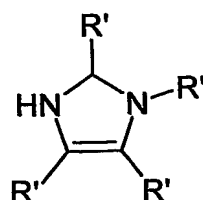
10

Unter den aufgeführten Verbindungen sind N-heterocyclische Verbindungen, die keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, ausgewählt aus



- 15 besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formel:



worin R' die obenstehende Bedeutung hat.

5

Insbesondere bevorzugt ist der Cokatalysator eine Imin- oder tautomere Enaminverbindung, die bei der Dehydrierung der Edukt- und/oder Produktamine gebildet wird oder ein Zerfalls- oder Folgeprodukt der entsprechenden Imin- oder tautomeren Enaminverbindung. Ganz besonders bevorzugt ist der Cokatalysator eine Imin- oder tautomere Enaminverbindung, die bei der Dehydrierung des Eduktamins gebildet wird oder ein Zerfalls- oder Folgeprodukt der Imin- oder tautomeren Enaminverbindung.

10

15

20

25

Es ist möglich, den gewünschten Cokatalysator herzustellen und separat zu den Ausgangsprodukten zuzugeben. Es ist jedoch auch möglich, den Cokatalysator in-situ vor oder während der Umsetzung (Hydroaminierungsreaktion) herzustellen. Dabei erfolgt die Bildung des Cokatalysators in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch, dass man das als Katalysator eingesetzte Hydrid oder das zur Katalysatorherstellung eingesetzte Metall vor der Umsetzung mit dem Alken mit dem als Eduktamin gewählten Mono- oder Dialkylamin (oder gegebenenfalls Mono- oder Diarylamin oder Alkylarylamin) umsetzt und den gebildeten Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bevorzugt erfolgt eine Destillation des Gemisches und anschließende Auftrennung in eine Gasphase, eine das Eduktamin sowie den Cokatalysator enthaltende Leichtsiederfraktion und eine das Hydrid oder das Metall enthaltende Sumpffraktion. Die Leichtsiederfraktion wird anschließend zur Sumpffraktion gegeben, die beschriebene Prozedur optional wiederholt und die Hydroaminierung durch Zugabe von Alken und gegebenenfalls weiterem Eduktamin gestartet.

30

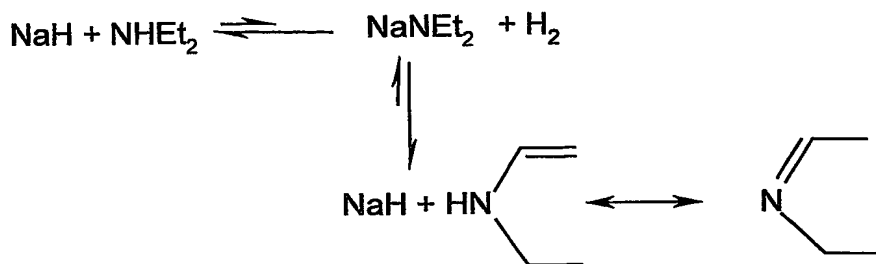
Es ist auch möglich, den gewünschten Cokatalysator während der Reaktion zu bilden. Die Bildung des Cokatalysators während der Reaktion erfolgt dabei durch Umsetzung von Diethylamin mit Ethylen in Gegenwart eines Metallhydrids oder Metalls als Katalysator, wobei das erhaltene Reaktionsgemisch bevorzugt durch Destillation in eine Gasphase (a) aufgetrennt wird, die Wasserstoff und unumgesetztes Ethylen enthält, eine Leichtsiederfraktion (b), die nicht umgesetztes Eduktamin und den Cokatalysator enthält,

eine Mittelsiederfraktion (c), die Produktamin enthält, und eine Sumpffraktion (d), die den Katalysator enthält. Die Fraktion (b) wird mit frischem Eduktamin und Ethylen ergänzt und zur Sumpffraktion, die den Katalysator enthält, zurückgefahren. Dabei ist es auch möglich, das nicht umgesetzte Ethylen aus der Gasphase (a) zu isolieren und gemeinsam mit der Leichtsiederfraktion (b) zur Sumpffraktion zurückzufahren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass während der Umsetzung entstehender Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies kann bevorzugt durch Destillation oder Strippung geschehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die restlichen bei der Destillation abgetrennten Stoffe ganz oder teilweise in das Verfahren zurückgeführt werden.

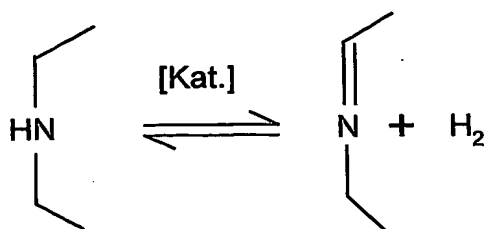
Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, soll im Folgenden ein möglicher Mechanismus, der zur Bildung des Cokatalysators führt, bei der in-situ-Bildung des Cokatalysators bei der Umsetzung von Natriumhydrid und Diethylamin dargestellt werden. Der vorgeschlagene Mechanismus gilt dabei sowohl für den Einsatz von Metallhydriden als auch für den Einsatz von Alkalimetallen zur Herstellung der Katalysatoren.

Durch die Umsetzung von Natriumhydrid mit Diethylamin werden geringfügige Mengen von NaNEt_2 gebildet. Dieses zerfällt wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:



Das dabei entstehende Enamin/Imin besitzt genügend Acidität, die ausreichend ist, um eine Protonierung des Natriumhydrids oder Oxidation des Metalls in hohem Maße zu ermöglichen.

Alternativ oder zusätzlich kann das Imin auch durch Dehydrierung des Eduktamins in Gegenwart eines Hydrier-/Dehydrierkatalysators hergestellt werden, was im Folgenden dargestellt ist:



[Kat.] = Hydrier-/Dehydrierkatalysator

Als Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren sind alle üblichen Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren
geeignet. Im allgemeinen werden Übergangsmetallkatalysatoren in Form von Voll- oder
Trägerkatalysatoren eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Übergangsmetalle sind ausgewählt
aus den Gruppen VIIIb und Ib des Periodensystems der Elemente. Besonders bevorzugt
sind Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt und Cu oder Legierungen dieser Metalle. Geeignete
Trägermaterialien sind z.B. Kohlenstoff, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ und TiO₂. Des weiteren
können die Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren Promotoren/Modifier ausgewählt aus Sn, Sb,
Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Bi und Pb enthalten. Geeignete
Hydrier/Dehydrierkatalysatoren sind beispielsweise Raney-Ni, Raney-Cu, Raney-Co, Pd/γ-
Al₂O₃, Pt/Kohle, Ru/SiO₂, Pd/Sn/Cs/γ-Al₂O₃.

Die genauen Zusammensetzungen geeigneter Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren sind dem
Fachmann bekannt.

Die Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren werden in einer bevorzugten Ausführungsform des
erfindungsgemäßen Verfahrens gemeinsam mit dem als Katalysator eingesetzten
Metallhydrid oder Metallamid in einem Reaktor eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der
Wasserstoff während den vorstehend dargestellten Umsetzungen aus dem System entfernt,
um das Gleichgewicht weiter in Richtung der gewünschten Cokatalysatoren zu
verschieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein erfindungsgemäßes
Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen (Produktaminen) durch Umsetzung von
Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin in Anwesenheit eines Metallhydrids oder
Metallamids als Katalysator, wobei die Umsetzung in Anwesenheit eines Cokatalysators
erfolgt.

In diesem Verfahren erfolgt die Bildung des Cokatalysators in-situ vor der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen (Hydroaminierung), oder während der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen.

- 5 Weiter können Komplexbildner als Lösungsmittel sowohl bei der Katalysatorherstellung als auch bei der Reaktion anwesend sein.

So beschreiben z. B. J. F. Remenar (J. Am. Chem. Soc. 120 (1988), 4081ff), H. Lehmkuhl et al. (J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215ff und D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989),
10 333ff die Verwendung von N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexandiamin und Tetrahydrofuran als Komplexbildner.

Weiterhin können Amine mit mehreren aminischen N-Atomen pro Molekül, wie z. B.
15 N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N-permethyliertes bzw. N-perethyliertes Triethylen-tetramin bis hin zu N-permethyliertem bzw. N-perethyliertem Polyimin mit Molmassen bis 500.000 Dalton, Ether und Polyether, wie z. B. Diglyme, Triglyme und die entsprechenden Homologen, endgruppenverschlossene Polyole - z. B. PEG, PPG, Poly-THF-, und
20 Komplexbildner mit aminischen N- und etherischen O-Atomen im Molekül, wie z. B. 3-Methoxyethylamin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin oder N,N,N',N'-Tetramethyldiaminodiethylether, dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

Der Katalysator kann als Lösung, als Suspension oder geträgert auf einem typischen Katalysatorträger wie z. B. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Aktivkohle, MgO, MgAl₂O₄
25 vorliegen. Bevorzugt liegt der Katalysator als Lösung oder Suspension, besonders bevorzugt als Lösung vor.

Die Hydroaminierung von Ethylen kann diskontinuierlich (Zugabe des Olefins zu Katalysator und Amin), halbkontinuierlich (Zugabe des Olefins zur Reaktionsmischung)
30 oder kontinuierlich (Zugabe aller Komponenten) erfolgen.

Bevorzugt ist jeweils ein molares Verhältnis Ethylen : sekundäres Amin von 3:1 bis 1:10, besonders bevorzugt ist 1:1 bis 1:2.

35 Im Anschluss an die Hydroaminierungsreaktion wird der Katalysator von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Dies erfolgt durch die üblichen Methoden, beispielsweise

Destillation unter vermindertem oder Normaldruck, Filtration, Membranfiltration, Sedimentation, Waschen mit Wasser, vorzugsweise Säuren, Salzlösungen oder Alkohol.

5 Nichtprotolysierter Katalysator (Metallalkylamid oder Metallhydrid) kann anschließend zurückgeführt werden.

Bei der Hydroaminierung können durch Umalkylierungsreaktionen neben den gewünschten Produkten Nebenprodukte entstehen, beispielsweise Trimethylamin oder Diethylmethylamin. Diese Nebenproduktbildung lässt sich durch geeignete
10 Reaktionsführung, geeignete Wahl des Katalysators oder dessen Menge und weitere, dem Fachmann bekannte Massnahmen unterdrücken. Die Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass 0,5 Gew.-%, vorzugsweise < 0,3 Gew.-%, insbesondere < 0,1 Gew.-% Nebenprodukte durch Umalkylierung entstehen.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die nach dem Abtrennen des Katalysators erhaltenen Amingemische aufgetrennt und ein Teil des Triethylamins unter Zusatz von Ammoniak isomerisierend umalkyliert. Nach gegebenenfalls erneuter Auftrennung wird nun das gebildete Diethylamin als Edukt rückgeführt. Auf diese Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren flexibel gestaltet und das Produktspektrum den
20 Anforderungen des Marktes angepasst werden.

Die Umalkylierung, die unter dem Fachmann bekannten Bedingungen durchgeführt wird, stellt also ein Eduktamin für die Hydroaminierung zur Verfügung.

25 Die Stufe der Isomerisierung/Hydrierung kann gegebenenfalls als Reaktivdestillation ausgelegt werden.

Die beschriebene Reaktion der Umalkylierung der Amine wird bei Temperaturen von 80 bis 400°C durchgeführt.

30 Insbesondere kann die Umsetzung des Hydroaminierungsprodukts unter umalkylierenden Bedingungen z. B. wie in Houben Weyl Band XI/1, Stickstoffverbindungen II, 1957, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 248 bis 261, beschrieben erfolgen.

35 Demnach wird die Aminumalkylierung ("Amintausch") in Gegenwart von Dehydratationskatalysatoren und Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren durchgeführt werden.

Als Umalkylierungskatalysator geeignete Dehydratationskatalysatoren sind z. B. in der Anmeldung DE 101 55 524.5 der Anmelderin vom 12.11.2001 offenbart. Die in dieser Anmeldung offenbarten Umalkylierungskatalysatoren sind ein integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

5

Bei einer Umsetzung in der Gasphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 1 bis 70 bar.

Bei einer Umsetzung in der Flüssigphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 70 bis 250 bar.

10

Die Temperatur liegt im Allgemeinen bei 80 bis 400°C, insbesondere zwischen 100 und 350°C, bevorzugt zwischen 120 und 250°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230°C.

15 Je nach gewählter Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht der Alkylamine plus gegebenenfalls Ammoniak ein, das von dem Verhältnis des Stickstoffs zu sterischer Beanspruchung und Länge der Alkylgruppen abhängt. Je sterisch anspruchsvoller die Alkylgruppen sind, desto geringer wird der Anteil des entsprechenden tertiären Alkylamins.

20

Die Belastung des Katalysators mit dem Startmaterial kann zwischen 0,05 und 2 kg Startmaterial pro Liter Katalysator und pro Stunde (kg/l*h), bevorzugt zwischen 0,1 und 1 kg/l*h, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 kg/l*h, betragen.

25 Das molare Verhältnis der erhaltenen Amine zueinander kann je nach gewünschtem Produktmix in weiten Bereichen variieren. Nach Druckentspannung kann der Austrag aufdestilliert und Diethylamin rückgeführt bzw. Triethylamin als Produkt entnommen werden. Eventuell entstandenes Monoethylamin wird dem Reaktionskreislauf entnommen. Ammoniak kann in die Umalkylierung zurückgeführt werden.

30

Beispiel 1

Synthese von Ethyldimethylamin und Triethylamin

Unter schwachem Argonstrom wurde in einen 250 ml-Autoklav Natriumdiethylamid (50 mmol) und das Diethylamid/Dimethylamid-Gemisch (5 mol/2 mol) in den Reaktor
35 eingefüllt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf Arbeitstemperatur (70°C) gebracht und dann 40 bar Ethen aufgepresst. Während des Versuches wurde der Reaktionsdruck mit

Ethen bei 40 bar gehalten und Proben gezogen. Nach Versuchsende wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Rest-Katalysator mit Ethanol deaktiviert.

- 5 GC-Analyse: 50°C (5 min) -15°C/min -280°C (25 min). Die Laufprobe wurde über Steigrohr gezogen, die Vorlage mit CO₂ gekühlt und die Probe anschließend mit 50 proz KOH behandelt. Nähere Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Zeit min	GC - Analyse FI.% N-Ethyl - dimethylamin % Rt=4,588	Triethyl - amin % Rt=8,675	innen in °C	Mantel in °C	Druck in bar	Ethen g Zulauf	Ethen g Aufnahme
			Raumtemperatur				
0	0	2,6	67,5 - 85,7	79,0	0 - 20	0 - 30,6	in 1 min
10			72,0 - 77,0	70,0	2 - 20	54,8	in 1 min
15	18,28	6,54	77,3	69,6	10	57,0	2,2
30	22,89	14,35	69,5	79,1	42,0	140,5	83,5
60	22,27	25,89	71,4	76,0	42,0	161,5	21,0
90			71,4	75,8	42,0	177,2	15,7
120	20,89	38,59	69,2	77,0	40,0	182,9	5,7
180	19,61	48,84	70,9	75,3	41,5	205,2	22,3
240			70,6	76,2	43,0	224,9	19,7
270	18,78	60,09	70,6	75,9	43,0	228,0	3,1
360	17,98	66,68	69,1	76,3	43,0	245,5	17,5

Tabelle 1: Addition von DMA (2 mol)/DEA (5 mol) an Ethen 70°C, 40 bar,

10 **Kat: 50 mmol NaNEt₂**

Die Auswertung des Versuchs zeigt, dass die Addition von Ethylen an Dimethylamin schneller verläuft als die entsprechende Addition an Diethylamin. Dimethylethylamin wird innerhalb von kurzer Zeit (30 min) gebildet. Die Bildung von Triethylamin ist auch nach 360 min noch nicht vollständig abgeschlossen.

15

Beispiel 2:

Vergleich der Aktivität von Diethylamid und Dimethylamid bei der Synthese von Triethylamin

- 20 Unter schwachem Argonstrom wurde in einen 1l-Autoklav Na-Dimethylamid und Na-Diethylamid (jeweils 60 mmol) und Diethylamin (450 g, 6,08 mol) in den Reaktor eingefüllt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf Arbeitstemperatur (70°C) gebracht u. dann 40bar Ethen aufgepresst. Während des Versuches wurde der Reaktionsdruck mit Ethen bei 40bar gehalten u. Proben gezogen. Nach Versuchsende wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt, und der Rest-Katalysator mit Ethanol deaktiviert.

GC-Analyse: Kapillarsäule 30 m lang, 1,5 μm , 0,32 mm Rtx-5-Amine Temp. Programm: 50°C (5 min) -15°C/min -280°C (25min). Die Laufprobe wurde über Steigrohr gezogen, die Vorlage mit CO₂ gekühlt und die Probe anschließend mit 50 proz KOH behandelt.

- 5 Die Auswertung des Versuchs zeigt, dass der Umsatz der Reaktion bei Einsatz von Natriumdimethylamid höher ist als der entsprechende mit Natriumdiethylamid katalysierte. Da Na-Dimethylamid sehr viel stabiler ist als Na-Diethylamid, ist auch der Zerfall zum Hydrid verlangsamt. In gleicher Zeit kann also mehr durch das viel aktivere Amid umgesetzt werden.

10

15

20

25

30

Triethylaminsynthese: 40 bar, 70 °C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdimethylamid

Zeit	GC - Analyse Fl.-%			innen	Mantel	Druck	Ethen	Ethen
Min	DEA	TEA	DEA+TEA	in °C	in °C	in bar	g Zulauf	g Aufnahme
0	Start			68,1	80,7	0 - 38	98,3	in 10 min
15	88,59	5,48	94,07	68,2	79,8	40,0	106,4	8,1
30	85,88	11,94	97,82	71,0	77,8	40,0	120,8	14,4
60	75,75	20,29	96,04	70,6	77,8	40,0	138,2	17,4
120	60,62	34,21	94,83	71,3	77,2	39,0	157,2	19,0
150				70,9	76,7	39,0	171,5	14,3
180				70,6	76,5	39,0	179,0	7,5
240	48,05	48,60	96,65	70,6	77,7	39,0	187,0	8,0
360	39,87	54,84	94,71	70,5	76,3	39,0	192,0	5,0

Triethylaminsynthese: 40 bar, 70 °C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdiethylamid

Zeit	GC - Analyse Fl.-%			innen	Mantel	Druck	Ethen	Ethen
Min	DEA	TEA	DEA+TEA	in °C	in °C	in bar	g Zulauf	g Aufnahme
0	Start			71,5	75,7	0 - 38	74,0	in 2 min
15	88,52	6,12	94,64	69,5	83,5	42,0	106,0	32,0
30	85,91	9,93	95,84	72,6	76,7	40,0	117,0	11,0
60	75,39	18,74	94,13	72,4	74,8	41,0	135,3	18,3
120	65,44	31,24	96,68	71,3	73,6	40,5	158,3	23,0
150				71,4	73,5	40,5	171,2	12,9
180				71,0	74,3	40,5	177,4	6,2
240	51,25	46,46	97,71	70,8	73,9	40,5	186,0	8,6
360	44,99	51,74	96,73	70,7	74,4	40,5	204,1	18,1

Tabelle 2: Triethylaminsynthese bei 40 bar, 70°C, katalysiert mit 60 mmol Natriumdimethylamid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

5

(i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und Alkalimetallhydride

10

(ii) Abtrennen des Katalysators

(iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin

15

(iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Diethylamin im Überschuss eingesetzt wird, vorzugsweise das Verhältnis Diethylamin/Triethylamin (8 bis 15) : 1, insbesondere 10:1 beträgt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen im Überschuss eingesetzt wird.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall ausgewählt ist aus Li, Na oder K, vorzugsweise Na ist.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist aus Na-Diethylamid und Na-Dimethylamid und Gemischen davon.

35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus Dimethylamin oder Diethylamin oder einem Gemisch davon auf an sich bekannte Weise hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Reaktor zugeführten Ströme 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak,

0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise < 1 Gew.-% (Monoethylamin + Monomethylamin), 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, (Diethylamin + Dimethylamin), 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise < 40 Gew.-% Triethylamin, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.% Ethylen, 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% des Katalysators und 0 bis 20 % eines Lösungsmittels für den Katalysator enthalten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Amids und die Hydroaminierung in einer einzigen Verfahrensstufe durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Cokatalysator aus der Gruppe der cyclischen oder offenkettigen Imin- oder der tautomeren Enaminverbindungen eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des nach dem Abtrennen des Katalysators erhaltenen Amingemische aufgetrennt, ein Teil des Triethylamins unter Zusatz von Ammoniak isomerisierend umalkyliert und das erhaltene Diethylamin nach Abtrennung als Edukt in den Reaktor rückgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 03/2167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X —	DE 100 30 619 A (BASF AG) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 3, line 5 – line 8 page 3, line 54 – line 55 page 5, line 61 – line 64 examples 1–6 ---	1–10
X	US 2 501 556 A (WHITMAN GERALD M) 21 March 1950 (1950-03-21) cited in the application column 1, line 32 – column 2, line 8 examples I, IV, XIV ---	1–10
A	GB 1 294 418 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25 October 1972 (1972-10-25) example 1 --- -/--	1–10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2003

Date of mailing of the international search report

30/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31–70) 340–3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 0 039 061 2167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 302 603 A (PEZ GUIDO P) 24 November 1981 (1981-11-24) cited in the application example 1 -----	1-10
A	EP 0 039 061 A (PENNWALT CORP) 4 November 1981 (1981-11-04) examples 1,5 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 05/02167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10030619	A	10-01-2002	DE 10030619 A1	10-01-2002
			WO 0200597 A2	03-01-2002
			EP 1296930 A2	02-04-2003
			US 6576796 B1	10-06-2003
US 2501556	A	21-03-1950	NONE	
GB 1294418	A	25-10-1972	FR 2088610 A5	07-01-1972
			CA 980796 A1	30-12-1975
			DE 2117970 A1	28-10-1971
			IL 36640 A	14-01-1974
US 4302603	A	24-11-1981	CA 1179373 A1	11-12-1984
			DE 3168698 D1	14-03-1985
			EP 0054746 A1	30-06-1982
			JP 57128659 A	10-08-1982
			US 4336162 A	22-06-1982
EP 0039061	A	04-11-1981	AR 231967 A1	30-04-1985
			BR 8102565 A	19-01-1982
			CA 1176661 A1	23-10-1984
			DE 3161756 D1	02-02-1984
			EP 0039061 A1	04-11-1981
			ES 8203825 A1	16-07-1982
			JP 1592493 C	14-12-1990
			JP 2015529 B	12-04-1990
			JP 56167644 A	23-12-1981
			MX 158640 A	20-02-1989
			US 4454321 A	12-06-1984

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C209/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 30 619 A (BASF AG) 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 55 Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 Beispiele 1-6 ---	1-10
X	US 2 501 556 A (WHITMAN GERALD M) 21. März 1950 (1950-03-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 32 - Spalte 2, Zeile 8 Beispiele I, IV, XIV ---	1-10
A	GB 1 294 418 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25. Oktober 1972 (1972-10-25) Beispiel 1 --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 302 603 A (PEZ GUIDO P) 24. November 1981 (1981-11-24) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-10
A	EP 0 039 061 A (PENNWALT CORP) 4. November 1981 (1981-11-04) Beispiele 1,5	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10030619 A	10-01-2002	DE 10030619 A1 WO 0200597 A2 EP 1296930 A2 US 6576796 B1	10-01-2002 03-01-2002 02-04-2003 10-06-2003
US 2501556 A	21-03-1950	KEINE	
GB 1294418 A	25-10-1972	FR 2088610 A5 CA 980796 A1 DE 2117970 A1 IL 36640 A	07-01-1972 30-12-1975 28-10-1971 14-01-1974
US 4302603 A	24-11-1981	CA 1179373 A1 DE 3168698 D1 EP 0054746 A1 JP 57128659 A US 4336162 A	11-12-1984 14-03-1985 30-06-1982 10-08-1982 22-06-1982
EP 0039061 A	04-11-1981	AR 231967 A1 BR 8102565 A CA 1176661 A1 DE 3161756 D1 EP 0039061 A1 ES 8203825 A1 JP 1592493 C JP 2015529 B JP 56167644 A MX 158640 A US 4454321 A	30-04-1985 19-01-1982 23-10-1984 02-02-1984 04-11-1981 16-07-1982 14-12-1990 12-04-1990 23-12-1981 20-02-1989 12-06-1984

DT09 Rec'd PCT/PTO 03 SEP 2004

Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin

5

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin.

10

15

Triethylamin dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationshilfsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika sowie als Antioxidantien für Fette und Öle. Das genannte Amin kann durch die Hydrierung von entsprechenden Nitrilen oder Nitroverbindungen, durch die reduktive Aminierung von entsprechenden Aldehyden und Ketonen und durch die Aminierung von entsprechenden Alkoholen hergestellt werden. Insbesondere wird es im technischen Maßstab durch die Aminierung des korrespondierenden Alkohols oder der korrespondierenden Carbonylverbindung an Metallkatalysatoren, die gegebenenfalls geträgert sind, unter hydrierenden Bedingungen hergestellt.

20

Ethyldimethylamin ist ebenfalls ein wichtiges grosstechnisches Produkt. Es wird zum Grossteil in der Giessereiindustrie, im sogenannten Cold-Box-Verfahren, eingesetzt. Kleine Mengen finden in der Pharmaindustrie Anwendung.

25

Der Einsatz von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen und auch von Alkoholen, also im vorliegenden Fall Ethanol, als Ausgangsstoff für die Herstellung von Alkylaminen ist gegenüber dem Einsatz des entsprechenden Olefins, also Ethen, prinzipiell aufgrund der Preise der Ausgangsstoffe unwirtschaftlich.

30

Eine Alternative zur Herstellung der genannten Amine besteht in der Addition von NH_3 oder Aminen an Ethylen in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie beispielsweise Zeolithen, basischen Katalysatoren wie beispielsweise Metallamiden, insbesondere Alkali- und Erdalkaliamiden, Amiden der IV. Nebengruppe, Alkalialkoholaten, oder von Übergangsmetallkomplexverbindungen.

35

Diese sogenannte Hydroaminierung von Olefinen weist jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die einer grosstechnischen Anwendung der Reaktion häufig im Wege stehen. Beispiele dafür sind nachfolgend aufgeführt.

und Triethylamin durchgeführt wird, wobei unter Anwendung einfacher Verfahrensschritte die Herstellung dieser Amine in einem einzigen Verfahren erfolgen kann. Da Ethyldimethylamin und Triethylamin leicht durch Destillation voneinander sowie von Diethylamin bzw. einem Diethylamin/Dimethylamin-Gemisch getrennt werden können, ist das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber der getrennten Produktion der beiden Amine vorteilhaft. Als Edukt für die Umsetzung wird dabei auf Diethylamin und Dimethylamin zurückgegriffen.

In den Anmeldungen DE 100 30 619.5 und DE 100 41 676.4 der Anmelderin wird ein allgemeines Verfahren der Darstellung von Aminen durch Hydroaminierung von Olefinen beschrieben. Dabei wird in einer ersten Verfahrensstufe ein Olefin

- a) mit einem primären Amin oder mit einem sekundären Amin in Gegenwart eines Metallmonoalkylamids oder Metaldialkylamids als Katalysator oder
- b) mit Ammoniak oder einem primären Amin in Gegenwart einer anorganischen Festkörpersäure als Katalysator oder
- c) mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator

umgesetzt und anschließend das oder die erhaltenen Hydroaminierungsprodukte in der zweiten Verfahrensstufe entweder in Gegenwart eines Umalkylierungskatalysators oder in Gegenwart von Wasserstoff und eines umalkylierenden Hydrier- oder Dehydrierkatalysators bei Temperaturen von 80 bis 400°C umgesetzt.

Es wird in diesen Anmeldungen nicht offenbart, Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin in einem Verfahren zusammen zur Herstellung der entsprechenden ethyl- und methylhaltigen Amine einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend genauer beschrieben.

In der ersten Verfahrensstufe wird Ethylen mit Diethylamin und Dimethylamin unter hydroaminierenden Bedingungen umgesetzt. Durch die Addition von Ethylen an das jeweilige Amin entstehen Triethylamin und Ethyldimethylamin.

Die dabei einsetzbaren Hydride und Amide sind Salze von Li, Na, K, Rb oder Cs, vorzugsweise von Li, Na oder K, insbesondere von Na. Das meist bevorzugte Hydrid ist also NaH.

- 5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Amide sind Diethylamid, Dimethylamid und/oder Ethylmethylamid. Vorzugsweise werden Diethylamid oder Dimethylamid oder ein Gemisch aus beiden in jedem beliebigen, gewünschten Verhältnis eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind Na-Diethylamid, Na-Dimethylamid oder Gemische davon.
- 10 Die Metallamide können als solche, etwa in Form einer Lösung, in die erfindungsgemäße Reaktion eingesetzt werden, wobei die Metallamide aus einer beliebigen Quelle stammen können.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus dem entsprechenden Amin, also Dimethylamin, Ethylmethylamin oder Diethylamin, hergestellt. Die Herstellung der Metallamide erfolgt dabei nach literaturbekannten Methoden. Diese sind etwa beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XI/2, Thieme Verlag, Stuttgart, Seiten 182ff US 4,595,779, WO-A 93/14061, DE-A 21 17 970, Deutsches Reichspatent
20 615,468, GB-A 742 790, DE-A 26 13 113, US 2,750,417, J. Wollensak, Org. Synth. 43 (1963), Seiten 45ff, und C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), Seiten 982ff. Allgemein wird die Herstellung des Amids durchgeführt entweder durch Umsetzung eines Alkalimetalls mit dem entsprechenden Amin in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung wie beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol als
25 Elektronenüberträger, durch die Umsetzung eines Metallamids oder Hydrids mit dem entsprechenden Amin oder die Umsetzung einer Organometallverbindung, beispielsweise n-BuLi, MeLi, PhNa, Et₂Mg oder Et₄Zr, mit dem entsprechenden Amin.

Bei der Herstellung aus Amin und Alkalimetall wird generell Alkalimetall in technischer
30 Qualität verwendet, das durch bis zu 10 Gew.-% Oxide, Hydroxide, Calcium und die anderen Alkalimetalle verunreinigt ist. Andere Elemente können in Spuren (> 1 Gew.-%) vorhanden sein, diese stören generell aber auch bei höheren Konzentrationen nicht. Es kann natürlich auch vorgereinigtes Alkalimetall verwendet werden, das die erwähnten Verunreinigungen nicht oder nur in Spuren aufweist. Aus Kostengründen wird jedoch
35 generell technisches Alkalimetall bevorzugt. Es können alle Alkalimetalle eingesetzt werden, vorzugsweise werden Li, Na oder K eingesetzt, mehr bevorzugt sind Na oder K,

Anschließend wird ein Elektronenüberträger, insbesondere 1,3-Butadien, entweder allein oder im Gemisch mit dem Edukt-Dialkylamin zudosiert. Alternativ ist auch eine gleichzeitige Zugabe des Elektronenüberträgers und des Dialkylamins möglich.

5 Die Salzbildung zum Amid verläuft also in Gegenwart einer geeigneten ungesättigten Verbindung, beispielsweise Butadien, Isopren, Naphthalin, Pyridin oder Styrol. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als ungesättigte Verbindung Butadien oder Isopren eingesetzt, besonders bevorzugt 1,3-Butadien.

10 Bei der Herstellung des Amidkatalysators aus elementarem Metall, vorzugsweise Na, wird eine Temperatur von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 70°C und ein Druck von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar, eingehalten. Die Amidherstellung kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

15

Die vorstehend beschriebenen, für die Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion geeigneten Katalysatorsysteme können in Lösung, als Suspension oder auf einem Träger aufgebracht eingesetzt werden.

20

Diethylamin und Dimethylamin werden nach der Bereitstellung des Katalysators mit Ethylen umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Ethyldimethylamin und Triethylamin. Die relative Menge der gebildeten Organylamine lässt sich durch die Eduktmenge steuern. Nach erfolgter Hydroaminierung wird das erhaltene Amingemisch wie weiter unten beschrieben aufgetrennt.

25

Bei der Hydroaminierung wird Ethen mit Diethylamin und Dimethylamin in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkalimetalldiethyl- oder dimethylamids oder eines Gemisches daraus oder eines Alkalimetallhydrids hydroaminiert. Die dem Reaktor zugeführten Ströme enthalten 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise < 1 Gew.-% Monoethylamin sowie Monomethylamin, 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, (Diethylamin + Dimethylamin), 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise < 40 Gew.-% Triethylamin, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Ethylen, 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% des Katalysators und 0 bis 20 Gew.-% eines Lösungsmittels für den Katalysator.

35

geeigneten Destillationssequenz, wobei Ethen, Dimethylamin und Diethylamin in den Reaktor zurückgeführt werden.

5 Teile des im Reaktionsaustrag gelösten Ethen können vorzugsweise in einer Flashverdampfung zunächst vom Reaktionsaustrag getrennt und über eine Verdichtung direkt zum Reaktor zurückgeführt werden. Mit dem verbleibenden Reaktionsaustrag wird wie oben beschrieben verfahren.

10 Bei den Hydroaminierungsreaktionen können inerte Alkylamine oder auch gesättigte Kohlenwasserstoffe im Reaktor anwesend sein. Da sie jedoch die destillative Auftrennung des Produktgemischs erschweren, ist die Anwesenheit dieser Verbindungen nicht bevorzugt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Herstellung des Amids und die Hydroaminierung in einer einzigen Verfahrensstufe durchgeführt.

20 Bei dieser Ausführungsform wird vorteilhafterweise zunächst eines der zu alkylierenden Amine, oder ein Gemisch dieser Amine in dem gewünschten Verhältnis mit der zur Bildung der notwendigen Menge an Amids erforderlichen Menge Na in Gegenwart einer elektronenübertragenden Verbindung, vorzugsweise Butadien, umgesetzt. Durch die Anwesenheit des Elektronenüberträgers tritt die Bildung des Amids spontan ein. Der Überschuss des Amins oder der Amine, der nicht mit dem Na zum Amid umgesetzt wird, reagiert mit Ethylen zu dem gewünschten Produkt.

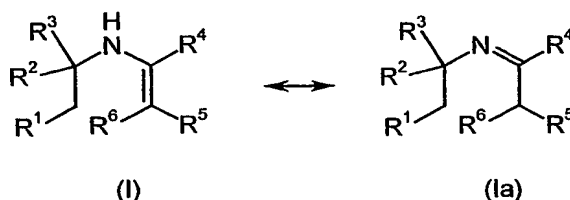
25 Die Menge an Na, die bei der Amidherstellung eingesetzt wird, wird so gewählt, dass ein molares Verhältnis Na zu der Gesamtmenge Ethylen von 1:5 bis 500, vorzugsweise von 1:10 bis 1:200, insbesondere von 1:50 bis 1:150, vorliegt.

30 Werden die Amidherstellung und die Hydroaminierung wie vorstehend beschrieben kombiniert ausgeführt, geschieht dies bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 70°C, und Drücken von 1 bis 200 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, insbesondere 3 bis 50 bar.

35 In den meisten Fällen wird das hauptsächlich gewünschte Produkt Triethylamin sein. In diesen Fällen wird ein Überschuss an Diethylamin, bezogen auf Dimethylamin, eingesetzt werden. Der Überschuss an Diethylamin sowie gegebenenfalls auch die Menge an Ethylen

Bevorzugt werden als Cokatalysatoren ungesättigte Stickstoffverbindungen eingesetzt. Dabei kann es sich um Imin- oder die tautomeren Enaminverbindungen handeln. Diese können cyclisch oder offenkettig sein.

- 5 Bevorzugt eingesetzte offenkettige Stickstoff-Verbindungen sind ausgewählt aus offenkettigen Imin- oder den tautomeren Enaminverbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (Ia)



10

worin die Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylreste bedeuten, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt sind R¹ bis R⁶ C₁ - C₂₀ -Alkylreste, besonders bevorzugt C₁ - C₄ -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

15

R¹ bis R⁶ können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können.

20

Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert. Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

25

Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander Alkenylreste oder Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

30

Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R¹ bis R⁶ gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

darin bedeuten R^7 bis R^{12} Wasserstoff oder einen der für R^1 bis R^6 genannten Reste. Bevorzugt sind R^7 bis R^{12} Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Ethylreste.

5 R' kann einen einzigen oder mehrere Substituenten am Kohlenstoffring darstellen, wobei die maximale Anzahl der Reste R' der Zahl der Wasserstoffatome der Ringkohlenstoffatome entspricht. Bevorzugt ist die Anzahl der Reste R' 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1, ganz besonders bevorzugt 0, das heißt, alle Kohlenstoffatome des Kohlenstoffrings sind mit Wasserstoff substituiert, mit Ausnahme eines Kohlenstoffatoms,
10 das die Aminogruppe trägt. Geeignete Reste R' sind unabhängig voneinander Alkylreste, die verzweigt oder unverzweigt sein und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt sind die Reste R' $C_1 - C_{20}$ -Alkylreste, besonders bevorzugt $C_1 - C_4$ -Alkylreste. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- bzw. iso-Propyl, n- bzw. iso- bzw. tert.-Butyl.

15

Die Reste R' können auch unabhängig voneinander Cycloalkylreste sein, die durch die oben genannten funktionellen Gruppen oder durch Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert und/oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein können. Bevorzugt eingesetzte Cycloalkylreste weisen 3 bis 12 Kohlenstoffatome - gegebenenfalls
20 teilweise durch Stickstoffatome ersetzt - in ihrem Ring auf, besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt sind die Cycloalkylreste unsubstituiert. Besonders geeignete Cycloalkylreste sind beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl.

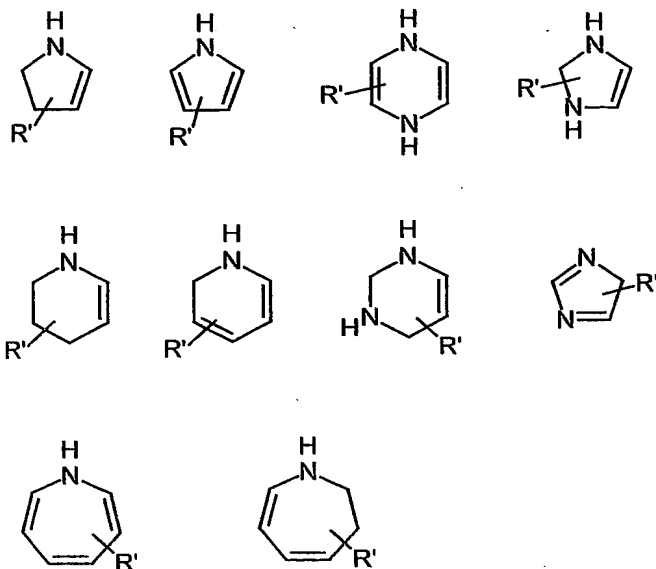
Es ist weiterhin möglich, dass die Reste R' unabhängig voneinander Alkenylreste oder
25 Alkynylreste sind, die eine oder mehrere Mehrfachbindungen, bevorzugt 1 bis 4 Mehrfachbindungen aufweisen. Die Alkenyl- bzw. Alkynylreste können entsprechend den Alkylresten substituiert oder durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein.

Es ist auch möglich, dass zwei der Reste R' gemeinsam einen Ring bilden, der wiederum
30 mit Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt sind die Reste R' unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder n- oder iso-Propyl.

35

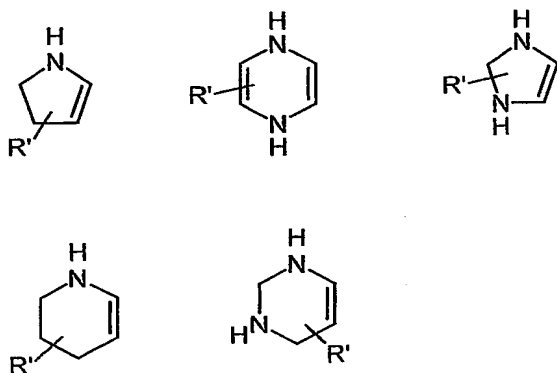
Geeignete N-heterocyclische Verbindungen sind beispielsweise:



- 5 Darin hat der Rest R' dieselbe Bedeutung wie der in Verbindung mit den bevorzugten cyclischen Enaminen genannte Rest R'. Bevorzugt ist R' 0 bis Zahl der Ringatome minus 1, besonders bevorzugt tragen alle Ring-Atome der N-heterocyclischen Verbindungen Wasserstoffatome oder einen Rest R', wobei mindestens ein Stickstoffatom des N-heterocyclischen Rings ein Wasserstoffatom trägt.

10

Unter den aufgeführten Verbindungen sind N-heterocyclische Verbindungen, die keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, ausgewählt aus



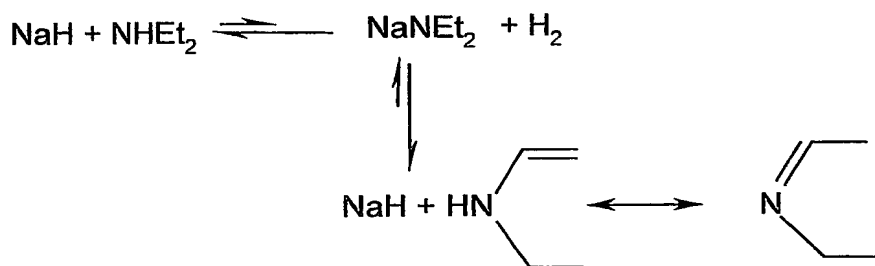
- 15 besonders bevorzugt.

eine Mittelsiederfraktion (c), die Produktamin enthält, und eine Sumpffraktion (d), die den Katalysator enthält. Die Fraktion (b) wird mit frischem Eduktamin und Ethylen ergänzt und zur Sumpffraktion, die den Katalysator enthält, zurückgefahren. Dabei ist es auch möglich, das nicht umgesetzte Ethylen aus der Gasphase (a) zu isolieren und gemeinsam mit der Leichtsiederfraktion (b) zur Sumpffraktion zurückzufahren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass während der Umsetzung entstehender Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies kann bevorzugt durch Destillation oder Strippung geschehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die restlichen bei der Destillation abgetrennten Stoffe ganz oder teilweise in das Verfahren zurückgeführt werden.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, soll im Folgenden ein möglicher Mechanismus, der zur Bildung des Cokatalysators führt, bei der in-situ-Bildung des Cokatalysators bei der Umsetzung von Natriumhydrid und Diethylamin dargestellt werden. Der vorgeschlagene Mechanismus gilt dabei sowohl für den Einsatz von Metallhydriden als auch für den Einsatz von Alkalimetallen zur Herstellung der Katalysatoren.

Durch die Umsetzung von Natriumhydrid mit Diethylamin werden geringfügige Mengen von NaNEt_2 gebildet. Dieses zerfällt wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:



Das dabei entstehende Enamin/Imin besitzt genügend Acidität, die ausreichend ist, um eine Protonierung des Natriumhydrids oder Oxidation des Metalls in hohem Maße zu ermöglichen.

Alternativ oder zusätzlich kann das Imin auch durch Dehydrierung des Eduktamins in Gegenwart eines Hydrier-/Dehydrierkatalysators hergestellt werden, was im Folgenden dargestellt ist:

In diesem Verfahren erfolgt die Bildung des Cokatalysators in-situ vor der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen (Hydroaminierung), oder während der Umsetzung des Diethylamins mit dem Ethylen.

- 5 Weiter können Komplexbildner als Lösungsmittel sowohl bei der Katalysatorherstellung als auch bei der Reaktion anwesend sein.

So beschreiben z. B. J. F. Remenar (J. Am. Chem. Soc. 120 (1988), 4081ff), H. Lehmkuhl et al. (J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215ff und D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989), 333ff die Verwendung von N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylcyclohexandiamin und Tetrahydrofuran als Komplexbildner.

15 Weiterhin können Amine mit mehreren aminischen N-Atomen pro Molekül, wie z. B. N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N-permethyliertes bzw. N-perethyliertes Triethylen-tetramin bis hin zu N-permethyliertem bzw. N-perethyliertem Polyimin mit Molmassen bis 500.000 Dalton, Ether und Polyether, wie z. b. Diglyme, Triglyme und die entsprechenden Homologen, endgruppenverschlossene Polyole - z. B. PEG, PPG, Poly-THF-, und Komplexbildner mit aminischen N- und etherischen O-Atomen im Molekül, wie z. B. 3-Methoxyethylamin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin oder N,N,N',N'-Tetramethyl-20 diaminodiethylether, dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

Der Katalysator kann als Lösung, als Suspension oder geträgert auf einem typischen Katalysatorträger wie z. B. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Aktivkohle, MgO, MgAl₂O₄ 25 vorliegen. Bevorzugt liegt der Katalysator als Lösung oder Suspension, besonders bevorzugt als Lösung vor.

Die Hydroaminierung von Ethylen kann diskontinuierlich (Zugabe des Olefins zu Katalysator und Amin), halbkontinuierlich (Zugabe des Olefins zur Reaktionsmischung) 30 oder kontinuierlich (Zugabe aller Komponenten) erfolgen.

Bevorzugt ist jeweils ein molares Verhältnis Ethylen : sekundäres Amin von 3:1 bis 1:10, besonders bevorzugt ist 1:1 bis 1:2.

35 Im Anschluss an die Hydroaminierungsreaktion wird der Katalysator von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Dies erfolgt durch die üblichen Methoden, beispielsweise

Als Umalkylierungskatalysator geeignete Dehydratationskatalysatoren sind z. B. in der Anmeldung DE 101 55 524.5 der Anmelderin vom 12.11.2001 offenbart. Die in dieser Anmeldung offenbarten Umalkylierungskatalysatoren sind ein integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

5

Bei einer Umsetzung in der Gasphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 1 bis 70 bar.

Bei einer Umsetzung in der Flüssigphase liegt der Druck im Allgemeinen bei 70 bis 250 bar.

10

Die Temperatur liegt im Allgemeinen bei 80 bis 400°C, insbesondere zwischen 100 und 350°C, bevorzugt zwischen 120 und 250°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230°C.

15

Je nach gewählter Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht der Alkylamine plus gegebenenfalls Ammoniak ein, das von dem Verhältnis des Stickstoffs zu sterischer Beanspruchung und Länge der Alkylgruppen abhängt. Je sterisch anspruchsvoller die Alkylgruppen sind, desto geringer wird der Anteil des entsprechenden tertiären Alkylamins.

20

Die Belastung des Katalysators mit dem Startmaterial kann zwischen 0,05 und 2 kg Startmaterial pro Liter Katalysator und pro Stunde (kg/l*h), bevorzugt zwischen 0,1 und 1 kg/l*h, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 kg/l*h, betragen.

25

Das molare Verhältnis der erhaltenen Amine zueinander kann je nach gewünschtem Produktmix in weiten Bereichen variieren. Nach Druckentspannung kann der Austrag aufdestilliert und Diethylamin rückgeführt bzw. Triethylamin als Produkt entnommen werden. Eventuell entstandenes Monoethylamin wird dem Reaktionskreislauf entnommen. Ammoniak kann in die Umalkylierung zurückgeführt werden.

30

Beispiel 1

Synthese von Ethyldimethylamin und Triethylamin

35

Unter schwachem Argonstrom wurde in einen 250 ml-Autoklav Natriumdiethylamid (50 mmol) und das Diethylamid/Dimethylamid-Gemisch (5 mol/2 mol) in den Reaktor eingefüllt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf Arbeitstemperatur (70°C) gebracht und dann 40 bar Ethen aufgepresst. Während des Versuches wurde der Reaktionsdruck mit

GC-Analyse: Kapillarsäule 30 m lang, 1,5 μ m, 0,32 mm Rtx-5-Amine Temp. Programm: 50°C (5 min) -15°C/min -280°C (25min). Die Laufprobe wurde über Steigrohr gezogen, die Vorlage mit CO₂ gekühlt und die Probe anschließend mit 50 proz KOH behandelt.

- 5 Die Auswertung des Versuchs zeigt, dass der Umsatz der Reaktion bei Einsatz von Natriumdimethylamid höher ist als der entsprechende mit Natriumdiethylamid katalysierte. Da Na-Dimethylamid sehr viel stabiler ist als Na-Diethylamid, ist auch der Zerfall zum Hydrid verlangsamt. In gleicher Zeit kann also mehr durch das viel aktivere Amid umgesetzt werden.

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethyldimethylamin und Triethylamin mit den folgenden Schritten:

(i) Umsetzen eines Gemischs aus Diethylamin und Dimethylamin mit Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der Alkalimetalldimethylamide, Alkalimetalldiethylamide und Alkalimetallhydride

(ii) Abtrennen des Katalysators

(iii) destillatives Auftrennen des erhaltenen Gemischs in Triethylamin und Ethyldimethylamin sowie gegebenenfalls Diethylamin und Dimethylamin

(iv) gegebenenfalls Rückführen des Katalysators sowie der Eduktamine in die Reaktion.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Diethylamin im Überschuss eingesetzt wird, vorzugsweise das Verhältnis Diethylamin/Triethylamin (8 bis 15) : 1, insbesondere 10:1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen im Überschuss eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall ausgewählt ist aus Li, Na oder K, vorzugsweise Na ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist aus Na-Diethylamid und Na-Dimethylamid und Gemischen davon.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallamid vor dem Einsatz in die Reaktion aus Dimethylamin oder Diethylamin oder einem Gemisch davon auf an sich bekannte Weise hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Reaktor zugeführten Ströme 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% Ammoniak,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03/02167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C209/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 30 619 A (BASF AG) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 3, line 5 - line 8 page 3, line 54 - line 55 page 5, line 61 - line 64 examples 1-6 ----	1-10
X	US 2 501 556 A (WHITMAN GERALD M) 21 March 1950 (1950-03-21) cited in the application column 1, line 32 -column 2, line 8 examples I,IV,XIV ----	1-10
A	GB 1 294 418 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25 October 1972 (1972-10-25) example 1 ----- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2003

Date of mailing of the international search report

30/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No

PCT/EP 03/02167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10030619	A	10-01-2002	DE 10030619 A1	10-01-2002
			WO 0200597 A2	03-01-2002
			EP 1296930 A2	02-04-2003
			US 6576796 B1	10-06-2003
US 2501556	A	21-03-1950	NONE	
GB 1294418	A	25-10-1972	FR 2088610 A5	07-01-1972
			CA 980796 A1	30-12-1975
			DE 2117970 A1	28-10-1971
			IL 36640 A	14-01-1974
US 4302603	A	24-11-1981	CA 1179373 A1	11-12-1984
			DE 3168698 D1	14-03-1985
			EP 0054746 A1	30-06-1982
			JP 57128659 A	10-08-1982
			US 4336162 A	22-06-1982
EP 0039061	A	04-11-1981	AR 231967 A1	30-04-1985
			BR 8102565 A	19-01-1982
			CA 1176661 A1	23-10-1984
			DE 3161756 D1	02-02-1984
			EP 0039061 A1	04-11-1981
			ES 8203825 A1	16-07-1982
			JP 1592493 C	14-12-1990
			JP 2015529 B	12-04-1990
			JP 56167644 A	23-12-1981
			MX 158640 A	20-02-1989
			US 4454321 A	12-06-1984

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C209/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 30 619 A (BASF AG) 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 55 Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 Beispiele 1-6 ---	1-10
X	US 2 501 556 A (WHITMAN GERALD M) 21. März 1950 (1950-03-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 32 - Spalte 2, Zeile 8 Beispiele I, IV, XIV ---	1-10
A	GB 1 294 418 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25. Oktober 1972 (1972-10-25) Beispiel 1 ---	1-10
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2003

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung:

selben Patentfamilie gehören

Internati

Aktenzeichen

CT/EP 03/02167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10030619	A	10-01-2002	DE	10030619 A1	10-01-2002
			WO	0200597 A2	03-01-2002
			EP	1296930 A2	02-04-2003
			US	6576796 B1	10-06-2003
US 2501556	A	21-03-1950	KEINE		
GB 1294418	A	25-10-1972	FR	2088610 A5	07-01-1972
			CA	980796 A1	30-12-1975
			DE	2117970 A1	28-10-1971
			IL	36640 A	14-01-1974
US 4302603	A	24-11-1981	CA	1179373 A1	11-12-1984
			DE	3168698 D1	14-03-1985
			EP	0054746 A1	30-06-1982
			JP	57128659 A	10-08-1982
			US	4336162 A	22-06-1982
EP 0039061	A	04-11-1981	AR	231967 A1	30-04-1985
			BR	8102565 A	19-01-1982
			CA	1176661 A1	23-10-1984
			DE	3161756 D1	02-02-1984
			EP	0039061 A1	04-11-1981
			ES	8203825 A1	16-07-1982
			JP	1592493 C	14-12-1990
			JP	2015529 B	12-04-1990
			JP	56167644 A	23-12-1981
			MX	158640 A	20-02-1989
			US	4454321 A	12-06-1984